

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—30850

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 53/02  
C 08 K 5/34

識別記号

庁内整理番号  
7167—4 J  
7342—4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984)2月18日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑮ 熱収縮性のフィルム及びシート

⑯ 発明者 永野晴久

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

⑰ 特 願 昭57—139846

⑱ 出 願 昭57(1982)8月13日

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社

⑳ 発 明 者 白木利典

大阪市北区堂島浜1丁目2番6  
号

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

明 細 書

1. 発明の名称

熱収縮性のフィルム及びシート

2. 特許請求の範囲

1. (A) 少なくとも2個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックからなり、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が60:40~90:10であるブロック共重合体で、しかも、

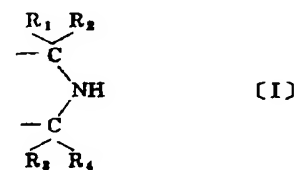
(a) 該ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が10,000~50,000であるブロック共重合体又は

(b) 該ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が50,000を超え、しかも分子量が5,000~35,000の領域のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>1</sub>と分子量が50,000以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>2</sub>との重量比が

1/6以上であるブロック共重合体、

100重量部に対して、

(B) 分子内に少なくとも1個の次の式〔I〕で示される基



(式中 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は同一又は異なるアルキル基を示す。)

を有するヒンダードアミン系化合物 0.005~5重量部を含有するブロック共重合体組成物を1軸延伸又は2軸延伸してなり、延伸方向における90℃の熱収縮率が10%以上である熱収縮性フィルム及びシート

2. (A) 少なくとも2個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックからなりビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比が

12

60:40~90:10 であるブロック共重合体で、しかも、

(a) 該ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が10,000~50,000 であるブロック共重合体

又は

(b) 該ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が

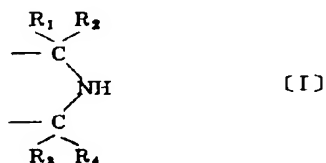
50,000 を超え、しかも分子量が 5,000~35,000

の領域のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群 A<sub>1</sub> と分子量が 50,000 以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群 A<sub>2</sub> との重量比が

1/6 以上であるブロック共重合体、

100 重量部に対して、

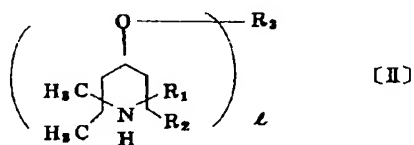
(B) 分子内に少なくとも 1 個の次の式 [I] で示される基



アシル基を示す。)

で表わされるビペリジン誘導体である特許請求の範囲第 1 項記載の熱収縮性フィルム及びシート

4. 成分(B)が、式 [II]



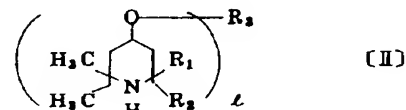
(式中 R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は同一または異なつたアルキル基を示す。ℓ は 1、2 または 3 を示す。R<sub>3</sub> は ℓ=1 の時 1 価のアシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または N-置換カルバモイル基を示し、ℓ=2 の時ジアシル基、アルキレン基、アリーレンジアルキレン基、ジカルボニル基またはジカルバモイル基を示し、ℓ=3 の時トリアシル基を示す。)

で表わされるビペリジン誘導体である特許請求の範囲第 2 項記載のラベル用熱収縮性フィルム

(式中 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は同一又は異なるアルキル基を示す。)

を有するヒンダードアミン系化合物 0.005~5 重量部を含有するブロック共重合体組成物を 1 軸延伸してなり、延伸方向における 90℃ の熱収縮率が 10% 以上であるラベル用熱収縮性フィルム

成分(B)が、式 [II]



(式中 R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は同一または異なつたアルキル基を示す。ℓ は 1、2 または 3 を示す。R<sub>3</sub> は ℓ=1 の時 1 価のアシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または N-置換カルバモイル基を示し、ℓ=2 の時ジアシル基、アルキレン基、アリーレンジアルキレン基、ジカルボニル基またはジカルバモイル基を示し、ℓ=3 の時トリ

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、透明で低温収縮性、耐候性に優れた熱収縮性フィルム及びシートに関する。

従来、熱収縮性フィルムを用いた収縮包装はこれまでの包装技術では避けられなかつたダブツキやシワがきれいに解決でき、又商品に密着した包装や異形物の包装が迅速にできることから最近食品包装用にその利用が増加している。特に塩化ビニル樹脂の延伸フィルムは収縮特性、透明性、光沢、印刷適性、包装機械適性等がよいため熱収縮性フィルムとして広く利用されている。しかし塩化ビニル樹脂は塩化ビニルモノマーや可塑剤類の衛生上の問題、焼却時の塩化水素の発生問題等からその代替品が強く要望されている。

一方、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体樹脂は上記の様な諸問題を有せず、しかも良好な透明性と耐衝撃性を有することから食品包装容器の素材として広く利用されつつある。しかしながら、従来知られているブロック共重合体は延伸温度が高く、又収縮を起す温

度も高いため低湿収縮性を要求される熱収縮性包装用素材としては不適当であつた。

例えば特開昭49-102494号公報及び特開昭49-108177号公報にはそれぞれスチレン系炭化水素含有量50~95重量%のブロック共重合体及び該ブロック共重合体にスチレン系樹脂を配合した組成物を2軸延伸した包装用フィルムが記載されているが、かかるフィルムは熱収縮温度が約100℃以上でなければ十分な収縮率は達成できない。この様なブロック共重合体の低温収縮性を改良する方法も特開昭50-6673号公報や特開昭55-5544号公報で試みられている。しかしながらこれらの方法では原料樹脂に応じて極めて限定された温度条件を設定して製膜したり、予め混練状態の良い組成物を作成しなければならないなどの問題があり、容易に実施し難いという欠点があつた。

本発明者らはかかる現状に鑑み、低温収縮性の優れたブロック共重合体フィルム及びシートについて鋭意検討を進めた結果、ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックがあ

る特定の範囲の分子量を有するブロック共重合体或いは比較的分子量の小さいビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと比較的分子量の大きいビニル芳香族炭化水素重合体ブロックをある特定比率で含有するブロック共重合体と比較的低温で延伸でき、その目的が達成されることを見出し、特願昭56-22989号、特願昭57-99384号、特願昭57-99885号を出願した。その後、本発明者らはその改良について更に検討を進めた結果、上記ブロック共重合体にヒンダードアミン系化合物を配合することにより、透明性を損うことなく耐候性が飛躍的に改良されることを新たに見出し、本発明を完成するに至つた。

即ち、本発明は、

- (A) 少なくとも2個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックからなり、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が60:40~90:10であるブロック共重合体で、しかも、

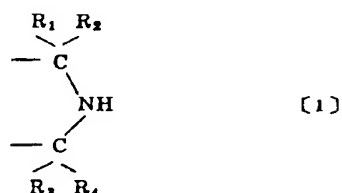
- (a) 該ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が10,000~50,000であるブロック共重合体

又は

- (b) 該ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が50,000を超え、しかも分子量が5,000~35,000の領域のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>1</sub>と分子量が50,000以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>2</sub>との重量比が1/6以上であるブロック共重合体、

100重量部に対して、

- (B) 分子内に少なくとも1個の次の式〔I〕で示される基



(式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は同一又は異なるアルキル基を示す。)

を含有するブロック共重合体組成物を1軸延伸又は2軸延伸してなり、延伸方向における90℃の熱収縮率が10%以上である熱収縮性フィルム及びシートに関する。

本発明の熱収縮性フィルム及びシート(以後熱収縮性フィルム等とよぶ)は優れた低温収縮性を有するため、収縮包装工程において高温で長時間加熱すると変質や変形を生じる様な物品の包装、例えば生鮮食料品やプラスチック成形品の包装に適する。又本発明の熱収縮性フィルム等は耐候性に優れるため、輸送時、貯蔵時或いは使用時に日光にさらされる様な物品の包装等に好適に利用できる。更に、本発明においてヒンダードアミン化合物と後記で詳述する化合物成分(C)を組合せた場合においては、本発明の熱収縮性フィルム等は耐環境破壊性に優れ、本発明の熱収縮性フィルム等で被覆した物品を気温や温度変化の激しい屋外環境下に放置しても破壊しにくいという特長を有する。特に、被覆される物品が金属、磁器、ガラス、ポリエステル系樹脂などのように特性、例えば熱

膨張率や吸水性などが極めて異なる材質で構成されている場合には、従来の熱収縮性フィルムでは被覆後の耐環境破壊性が劣り、容易にフィルムにクラックが入るという欠点を有していたが、本発明の熱収縮性フィルムを用いた場合にはこの様な問題がなく、長期の自然環境下における放置に耐える。従つて本発明の熱収縮性フィルム等はかかる利点を生かして、装飾用或いは広告用のラベルとして、又ガラスビンのような破壊されやすい容器の保護用素材として好適に利用できる。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で使用する成分(A)のブロック共重合体は、少なくとも2個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロック(以下ブロックAとする)と、少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロック(以下ブロックBとする)を有するブロック共重合体である。ここでブロックAとは、ビニル芳香族炭化水素の含有量が50重量%を超える、好ましくは70重量%以上の重合体ブロックである。又、共役ジエンを主体とする重合体ブ

ロックとは、共役ジエンの含有量が50重量%以上、好ましくは70重量%以上の重合体ブロックである。これらの重合体ブロックにおいて共役ジエンとランダム共重合しているビニル芳香族炭化水素が存在する場合、このビニル芳香族炭化水素は重合体鎖中に均一に分布していても、またテーバー(漸減)状に分布していてもよい、本発明で使用するブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量は60~90重量%、好ましくは65~85重量%、更に好ましくは68~78重量%である。ビニル芳香族炭化水素の含有量が60重量%未満の場合は引張強度や剛性が劣り、熱収縮性フィルムとして不適當である。又、90重量%を超える場合は耐衝撃性が劣るため好ましくない。

更に本発明で使用するブロック共重合体は、

(a)該ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が10,000~50,000、好ましくは15,000~50,000であるブロック共重合体(ブロック共重合体(a)とする)又は

(b)該ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が50,000を超え、好ましくは60,000~200,000であり、しかも分子量が5,000~35,000の領域のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>1</sub>と分子量が50,000以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>2</sub>との重量比が1/6以上、好ましくは1/5以上であるブロック共重合体(ブロック共重合体(b)とする)

である。ブロック共重合体(a)において、主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が10,000未満の場合には引張強度や剛性が劣るため好ましくなく、50,000を超える場合にはブロック共重合体(b)の要件を満たさなければならない。ブロック共重合体(b)において、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>1</sub>とA<sub>2</sub>との重量比が1/6未満の場合には低熱収縮性が悪くなるため好ましくない。

尚、本発明においてブロック共重合体に含まれるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量

は、ブロック共重合体を四酸化オスミウムを触媒としてジ-tert-ブチルハイドロパーオキシドにより酸化分解する方法(L.M.KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)に記載の方法)やオゾンで分解する方法(高分子学会予稿集29巻9号2055頁)などにより分解して得られるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックのGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定においてゲルパーミエーションクロマトグラムから求めた分子量をいう。又、ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラムの最大ピークの位置から求めた分子量をいう。そして、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>1</sub>とA<sub>2</sub>との重量比は、ゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて分子量が5,000~35,000の領域のピーク面積と分子量が50,000以上の領域のピーク面積の相対比をいう。

本発明で使用するブロック共重合体において、ブロックBの分子量は特に制限はないが、一般に

は数平均分子量が500~200,000、好ましくは1,000~100,000である。又、ブロック共重合体の全体としての数平均分子量は、20,000~500,000、好ましくは50,000~300,000である。

本発明において特に好ましいブロック共重合体は、該ブロック共重合体を構成するブロックAが実質上ビニル芳香族炭化水素単独重合体で構成され、しかもブロックBが実質上共役ジエン単独重合体で構成されているブロック共重合体である。ここでブロックAが実質上ビニル芳香族炭化水素単独重合体で構成され、しかもブロックBが実質上共役ジエン単独重合体で構成されているブロック共重合体とは、ブロックA及びブロックB中に共役ジエンとランダム共重合しているビニル芳香族炭化水素の量が少ないブロック共重合体を意味し、具体的には下式で表示されるブロック共重合体の全体としての非ブロック率が15重量%以下、好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下のブロック共重合体である。

$$\text{非ブロック率} = \frac{\left( \frac{\text{ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量}}{\text{ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量}} - \frac{\text{ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量}}{\text{ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量}} \right)}{\left( \frac{\text{ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量}}{\text{ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量}} \right)} \times 100$$

ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量はブロック共重合体を前述の酸化分解法やオゾン分解法などで分解して定量することにより求められる。かかるブロック共重合体を使用すると剛性に優れたものが得られるため好ましい。

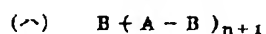
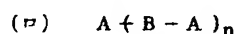
なお、本発明においては、本発明で規定するブロック共重合体に本発明で規定する範囲外のブロック共重合体を必要に応じて混合することもできるが、その配合量は50重量%以下、好ましくは80重量%以下、更に好ましくは10重量%以下にすべきである。

本発明で使用するブロック共重合体は基本的に従来公知の手法で製造でき、例えば特公昭36-19286号公報、特公昭43-14979号公報、特公

昭49-36957号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭48-4106号公報などに記載された手法があげられるが、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量、及びその量的関係、ビニル芳香族炭化水素含有量が本発明で規定する範囲内になる様に製造条件を設定しなければならない。

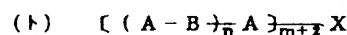
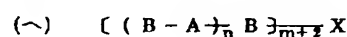
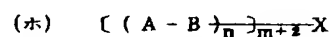
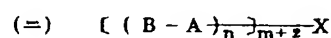
上記の公知の手法はすべて、炭化水素溶剤等の溶剤中において有機リチウム化合物等のアニオン重合開始剤を用い、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素をブロック共重合する手法である。

本発明においては、ポリマー構造が一般式、



(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエンを主体とする重合体ブロックである。ブロックAとブロックBとの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。nは1以上の整数好ましくは1~3の整数である)

で表わされる線状ブロック共重合体、あるいは一般式、



(上式において、A、Bは前記と同じであり、Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズなどのカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。m及びnは1以上の整数である。)

で表わされるラジアルブロック共重合体、あるいはこれらのブロック共重合体の任意の混合物が使用できる。

本発明において、ビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどがあるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。こ

れらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。共役ジエンとしては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、たとえば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソブレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソブレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。

本発明で使用するブロック共重合体は、その基本的な特性、例えば低温収縮性、剛性等を損わない範囲内で水素添加、ハロゲン化、ハロゲン化水素化、エポキシ化、或いは化学反応により水酸基、チオール基、ニトリル基、スルホン酸基、カルボキシル基、アミノ基等の官能基の導入を行うなどの改質が行われていてもよい。

本発明では、ブロック共重合体(成分(A))に、低温延伸性及び低温収縮性を改良する目的で低分子量ビニル芳香族炭化水素重合体又は共重合体(成分(D)とする)を配合してもよい。また、低温

延伸性、低温収縮性及び剛性を更に改良する目的でブロック共重合体に前記成分(D)と比較的分子量の高いビニル芳香族炭化水素重合体又は共重合体(成分(E)とする)を配合してもよい。更に、剛性を改良する目的でブロック共重合体に成分(E)のみを配合してもよい。

必要に応じて本発明で使用する成分(D)及び(E)のビニル芳香族炭化水素重合体または共重合体は、前記のビニル芳香族炭化水素系モノマーの単独重合体または共重合体の他、前記のビニル芳香族炭化水素系モノマーと他のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル等との共重合体が含まれる。特に好ましいのは、スチレンの単独重合体、スチレンと $\alpha$ -メチルスチレンの共重合体、スチレンとメタクリル酸メチルの共重合体である。

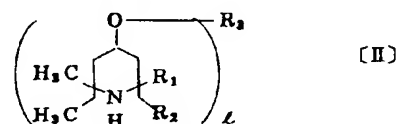
本発明で使用する成分(D)の低分子量ビニル芳香

族炭化水素重合体または共重合体の数平均分子量は、20,000以下、好ましくは200~10,000、更に好ましくは300~5,000である。数平均分子量が20,000を超えると低温収縮性の改良効果がなくなるため好ましくない。特に好ましいものは、数平均分子量が300以上、500未満のものであり、かかる低分子量の重合体または共重合体は低温収縮性の改良効果が極めて良好である。成分(D)の低分子量ビニル芳香族炭化水素重合体または共重合体の配合量は、成分(A)のブロック共重合体100重量部に対して、5~100重量部、好ましくは10~70重量部、更に好ましくは15~55重量部である。

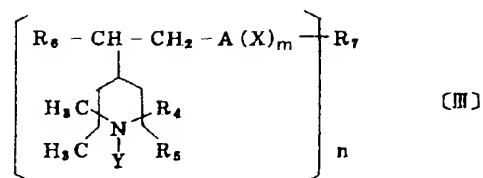
本発明で成分(E)として使用する比較的分子量の高いビニル芳香族炭化水素重合体または共重合体の数平均分子量は、30,000以上、好ましくは500,000~1,000,000、更に好ましくは80,000~500,000である。成分(E)の数平均分子量が30,000未満の場合には、剛性の改良効果が十分でないため好ましくない。成分(E)のビニル芳香族炭化水素重合体または共重合体の配合量は、成分(A)のブロック共重合体100

重量部に対して、5~80重量部、好ましくは10~60重量部、更に好ましくは15~45重量部である。

本発明で使用する成分(B)としては、例えば下記一般式〔II〕または〔III〕で表わされるヒンダートアミン系化合物が挙げられる。

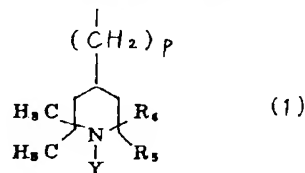


(式中  $R_1$  及び  $R_2$  は同一または異なる炭素原子1~12のアルキル基を示す。 $L$  は1、2または3を示す。 $R_3$  は  $L=1$  の時1価のアシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはN-置換カルバモイル基を示し、 $L=2$  の時ジアシル基、アルキレン基、アリールジアルキレン基、ジカルボニル基またはジカルバモイル基を示し、 $L=3$  の時トリアシル基を示す。)



(式中、 $m$  は 0 又は 1 を表わし、 $n$  は 1 又は 2 を表わし、 $R_4$  及び  $R_5$  は同一または異なり、炭素原子数 1~12 の直鎖または分枝鎖アルキル基を表わすか、又は  $R_4$  及び  $R_5$  はこれらが結合している環の炭素原子と共に、炭素原子数 5~12 のシクロアルキル基を形成し、 $R_6$  は水素、炭素原子数 1~12 の直鎖または分枝鎖アルキル基又は炭素原子数 5 または 6 のシクロアルキル基を表わし、 $A$  は  $-O-$  または  $R_7 - \underset{\text{N}}{\overset{|}{C}} -$  (式中、 $R_7$  は水素、炭素原子数 1~12 の直鎖または分枝鎖アルキル基を表わし、分子鎖アルキル基は置換されていないか、又はハロゲン、シアノ基若しくは水酸基で置換されているか、または 1 個以上の酸素原子もしくはイオウ原子が介在していてもよく、 $R_7$  はまた炭素原子数 7~12 のアルキル基、炭素原子

数 3~12 のアルケニル基又は炭素原子数 5~12 のシクロアルキル基を表わし、)  $R_7$  は水素、炭素原子数 1~21 の 1 個もしくは 2 個の炭化水素残基を表わし、この炭化水素残基は置換されていないか、又はハロゲン、シアノ基若しくは水酸基で置換されているか、又は 1 個以上の酸素原子又はイオウ原子が介在するものでもよく、 $R_7$  はまた、式 (1)



(式中、 $p$  は 0, 1 又は 2 を表わし、 $R_4$  及び  $R_5$  は前記のもの表わす) の基を表わし、 $Y$  は水素、炭素原子数 1~20 の直鎖若しくは分枝鎖アルキル基、炭素原子数 3~12 のアルケニル基若しくはアルキニル基、炭素原子数 7~13 のアルアルキル基又は基  $-CH_2CH(OH)R_8$  (式中、 $R_8$  は水素又は炭素原子数 1~4 のアルキル基又はフェニル

基を表わす) を表わし、 $A$  が  $-O-$  を表わす場合には、 $X$  は  $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-$  又は  $-\overset{\overset{O}{||}}{C}NH-$  を表わし、 $A$  が  $>N-R_9$  を表わす場合には、 $X$  は  $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-$ 、 $-\overset{\overset{O}{||}}{C}NH-$ 、 $(-\overset{\overset{O}{||}}{C}NH-NH-)_q$  (式中、 $q$  は 1 又は 2 を表わす) 又は  $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-$  を表わし、また  $n$  が 1 を表わし、 $R_7$  が  $p=2$  の式 (1) の基を表わす場合には、 $X$  は  $-\overset{\overset{O}{||}}{C}NH-$  を表わす。但し、 $A$  が  $-O-$  を表わす場合には  $R_7$  は水素を表わさず  $A$  が  $>NR_9$  を表わし、 $m$  が 1、 $n$  が 2 であり、 $X$  が  $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-$  を表わす場合には  $R_7$  は水素であつてよい。)

本発明においては、上記一般式 [II] で表わされるビペリジン誘導体が効果的である。

一般式 [II] で示される化合物としては、例えば次の様な化合物が挙げられる。

- ① 4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン
- ② 4-ステアロイルオキシ-2,2,6,6-テト

#### ラメチルビペリジン

- ③ 4-アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン
- ④ 4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン
- ⑤ 4-( $p$ -クロルベンゾイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン
- ⑥ 4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン
- ⑦ 4-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン
- ⑧ 4-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン
- ⑨ 4-フェノキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン
- ⑩ 4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン
- ⑪ ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)オキサレート
- ⑫ ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビ

ベリジン) マロネート

- ⑬ビス(2・2・6・6-テトラメチル-4-ビベリジル) アジペート
- ⑭ビス(2・2・6・6-テトラメチル-4-ビベリジル) セバケート
- ⑮ビス(2・2・6・6-テトラメチル-4-ビベリジル) テレフタレート
- ⑯1・2-ビス(2・2・6・6-テトラメチル-4-ビベリジロキシ)-エタン
- ⑰ $\alpha,\alpha'$ -ビス(2・2・6・6-テトラメチル-4-ビベリジロキシ)-p-キシレン
- ⑱ビス(2・2・6・6-テトラメチル-4-ビベリジル) ヘキサメチレン-1・6-ジカーバメート
- ⑲トリス(2・2・6・6-テトラメチル-4-ビベリジル) ベンゼン-1・3・5-トリカルボキシレート
- ⑳テトラ(2・2・6・6-テトラメチル-4-ビベリジル) ブタン-1・2・3・4-テトラカルボキシレート

化合物を0.005~1重量部、好ましくは0.01~0.8重量部、ベンゾフェノン系化合物及び/又はベンゾトリアゾール系化合物を0.05~1重量部、好ましくは0.1~0.8重量部が好適なものとして挙げられる。

本発明で利用できるベンゾフェノン系化合物及び/又はベンゾトリアゾール系化合物としては、次のものがその1例として挙げられる。

- ㉑2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン
- ㉒2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン
- ㉓2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン
- ㉔2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン
- ㉕2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン
- ㉖2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール
- ㉗2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-ベンゾトリアゾール

上記のヒンダードアミン系化合物は、成分(A)のブロック共重合体100重量部に対して0.005~5重量部、好ましくは0.01~2重量部配合される。ヒンダードアミン系化合物の配合量が0.005重量部未満の場合には耐候性の改良効果が充分でなく、一方配合量が5重量部を超えても顕著な改良効果が認められない。尚、ヒンダードアミン系化合物の市販品としてはサノールLS-622, LS-770, LS-944(三共株式会社、チバガイギ社)、マークLA-57(アデカファーマス社)などがあるが、これらは本発明の成分(B)として利用できる。

本発明においては、成分(B)のヒンダードアミン系化合物に加えて、ベンゾフェノン系化合物及び/又はベンゾトリアゾール系化合物を併用してもよい。かかる化合物を併用する場合、耐候性の改良効果が相乗的に発揮され、ヒンダードアミン系化合物の配合量を減らしても良好な耐候性を有するものが得られる。これらの化合物を併用する場合の配合量としては、成分(A)のブロック共重合体100重量部に対して成分(B)のヒンダードアミン系

チルフェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール

- ㉘2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール
- ㉙2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-ベンゾトリアゾール
- ㉚2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-ベンゾトリアゾール
- ㉛2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)-ベンゾトリアゾール
- ㉜2-(2'-ヒドロキシ-5'-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール

更に本発明で使用するブロック共重合体組成物には、p-フェニレンジアミン系化合物、キノリン系化合物、ジチオカルバミン酸系化合物、1,3-ビス(ジメチルアミノプロピル)-2-チオ尿素、ワックスから選ばれる少なくとも1種の化合物を成分(C)として配合することにより耐久性、例えば屋外放置条件下における耐環境破壊性を更に



改良することができる。p-フェニレンジアミン系化合物としては、ジアリール-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、アルキル化ジフェニルアミン、N-フェニル-N'-イソオクチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-メチルヘブチル)-p-フェニレンジアミン、混合ジアリール-p-フェニレンジアミンなどが挙げられる。キノリン系化合物としては、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロ-6-エトキシキノリン、ポリ(2,2,4-トリメチル-1,2-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)などが挙げられる。又、ジチオカルバミン酸系化合物としては、ジエチルジチオカルバミン酸ニッケル、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル

ルなどが挙げられる。成分(C)は、成分(A)のブロック共重合体100重量部に対して一般に2~0.001重量部、好ましくは1~0.005重量部配合される。

又、本発明で使用するブロック共重合体組成物には、必要に応じて滑剤、帯電防止剤、各種の安定剤、可塑剤、軟化剤等を配合することができる。尚、滑剤としては炭素数10~26の高級脂肪酸、炭素数10~26の高級脂肪酸のアミド、エチレンビスステアロアミドなどのエチレンビス脂肪酸アミド、高級アルコール、微粉末状無機充填剤、ワックスなどが挙げられ、帯電防止剤としてはグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、クエン酸ステアリルエステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪アルコールエーテル、ポリオキシエ

チレンアルキルフェニルエーテル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)脂肪アミン、脂肪酸とジエタノールとの縮合生成物、ポリオキシプロピレンとポリオキシエチレンとのブロックポリマー、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの他、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩などの陰イオン性界面活性剤などが使用できる。これらの滑剤や帯電防止剤は、成分(A)のブロック共重合体100重量部に対して0.1~2重量部の範囲で一般に用いられる。

本発明で使用するブロック共重合体組成物を得る方法は、従来公知のあらゆる配合方法によつて製造することができる。例えば、オープンロール、インテンシブミキサー、インターナルミキサー、コニーダー、二軸ローター付の連続混練機、押出機等の一般的な混和機を用いた熔融混練方法、各成分を溶剤に溶解または分散混合後溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。

前記のブロック共重合体組成物から熱収縮性の延伸フィルム等を得るには、従来塩化ビニル樹脂

等のフィルムなどに対し熱収縮性を対与するため採用されている手法が基本的には利用できるが、得られた熱収縮性フィルム等は90℃における熱収縮率が10%以上、好ましくは15~90%、更に好ましくは20~70%でなければならない。

90℃における熱収縮率が10%未満の場合は低温収縮性が悪いため収縮包装工程において該工程を高温かつ均一に調整したり、長時間加熱する必要がある、高温で変質や変形を生じる様な物品の包装が不可能となつたり収縮包装処理能力が低下するため好ましくない。尚、本発明において90℃における熱収縮率とは、1軸延伸又は2軸延伸フィルム等を90℃の熱水、シリコンオイル、グリセリン等の成形品の特性を阻害しない熱媒体中に5分間浸漬したときの成形品の各延伸方向における熱収縮率である。

前記のブロック共重合体組成物から熱収縮性の1軸または2軸延伸フィルム等を得るには、ブロック共重合体組成物を通常のTダイまたは環状ダイからフラット状またはチューブ状に150~250

で、好ましくは  $170 \sim 220^\circ\text{C}$  で押出成形し、得られた未延伸物を 1 軸延伸または 2 軸延伸する。例えば 1 軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合はカレンダーロール等で押出方向に、或いはテンター等で押出方向と直交する方向に延伸し、チューブ状の場合はチューブの押出方向または円周方向に延伸する。2 軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合には押出フィルムまたはシートを金属ロール等で縦方向に延伸した後、テンター等で横方向に延伸し、チューブ状の場合にはチューブの押出方向及びチューブの円周方向、即ちチューブ軸と直角をなす方向にそれぞれ同時に、あるいは別々に延伸する。

本発明においては、延伸温度  $60 \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $80 \sim 110^\circ\text{C}$  で、縦方向及び／または横方向に延伸倍率  $1.5 \sim 8$  倍、好ましくは  $2 \sim 6$  倍に延伸するのが好ましい。延伸温度が  $60^\circ\text{C}$  未満の場合には延伸時に破断を生じて所望の熱収縮性フィルムが得にくく、 $120^\circ\text{C}$  を超える場合は低温収縮性の良好なものが得難い。延伸倍率は用途によつ

て必要とする収縮率に対応するように上記範囲内で選定されるが、延伸倍率が 1.5 倍未満の場合は熱収縮率が小さく熱収縮性包装用として好ましくなく、又 8 倍を超える延伸倍率は延伸加工工程における安定生産上好ましくない。2 軸延伸の場合、縦方向及び横方向における延伸倍率は同一であつても、異つていてもよい。1 軸延伸後、または 2 軸延伸後の熱収縮性フィルム等は、次いで必要に応じて冷却後直ちに  $60 \sim 105^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $80 \sim 95^\circ\text{C}$  で短時間、例えば  $3 \sim 60$  秒間、好ましくは  $10 \sim 40$  秒間熱処理して室温下における自然収縮を防止する手段を実施することも可能である。本発明の 1 軸延伸または 2 軸延伸された熱収縮性フィルム等は、延伸方向における引張弾性率が  $5,000 \text{ Kg/cm}$  以上、好ましくは  $7,000 \text{ Kg/cm}$  以上、更に好ましくは  $10,000 \text{ Kg/cm}$  以上であるのが熱収縮包装材料として好ましい。延伸方向における引張弾性率が  $5,000 \text{ Kg/cm}$  以上の場合は、収縮包装工程においてヘタリを生じなく正常な包装ができて好ましい。

この様にして得られる本発明の熱収縮性フィルム等は、一般に厚さが  $10 \mu \sim 1 \text{ mm}$  の範囲になるように調整される。

本発明の 1 軸延伸または 2 軸延伸フィルム等を熱収縮性包装材料として使用する場合、目的の熱収縮率を達成するために  $150 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $180 \sim 250^\circ\text{C}$  の温度で数秒から数分、好ましくは  $1 \sim 60$  秒、更に好ましくは  $2 \sim 30$  秒加熱して熱収縮させることができる。

本発明の 1 軸延伸または 2 軸延伸された熱収縮性フィルム等は、従来の塩化ビニル樹脂系のものに比べ衛生上優れたものであり、その特性を生かして種々の用途、例えば生鮮食品、冷凍食品、菓子類の包装、衣類、文具、玩具等の包装などに利用できる。特に好ましい用途としては、本発明で規定するブロック共重合体組成物の 1 軸延伸フィルムに文字や図案を印刷した後、プラスチック成形品や金属製品、ガラス容器、磁器等の被包装体表面に熱収縮により密着させて使用する、いわゆる熱収縮性ラベル用素材としての利用があげられる。

尚、本発明で規定するブロック共重合体組成物を 1 軸延伸して得た熱収縮性フィルムを熱収縮性ラベル用素材として使用する場合、延伸方向と直交する方向における  $90^\circ\text{C}$  の熱収縮率は  $10\%$  未満、好ましくは  $5\%$  以下、更に好ましくは  $3\%$  以下であることが好ましい。

本発明を更に詳細に説明するために以下に本発明の実施例を示すが、本発明の内容をこれらの実施例に限定するものでないことは云うまでもない。

#### 実施例 1 ～ 15 及び比較例 1 ～ 6

α-ブチルリチウムを触媒として、 $(B-S)_2$  型構造を有し、スチレン含有量が  $80$  重量% のスチレン・ブタジエンブロック共重合体 A を製造した。このブロック共重合体 A に含まれる主たるポリスチレンブロックの分子量は  $2.5$  万であり、非ブロック率は  $3\%$  であつた。尚、ブロック共重合体 A には安定剤としてイルガノックス 1076 (チバガイギ社) をブロック共重合体  $100$  重量部に対して  $0.5$  重量部添加した。

次に、このブロック共重合体 A に関する 1 に示した

表 1

		使用 添 加 剤		(注3)	(注4)
		(注1) 化 合 物 番 号	(注2) 添 加 量 (重量部)	耐 候 性	被覆品の耐 環境破壊性
実 施 例	1	④	0.5	B	○
	2	⑨	0.5	B	○
	3	⑪	0.3	B	○
	4	⑭	0.2	B	○
	5	⑮	1.2	A	○
	6	⑮	1.2	A	○
	7	⑳	1.0	A	○
	8	㉑	0.5	B	○
	9	⑭ ⑳	0.03 0.5	A	○
	10	⑭ ㉑	0.03 0.5	B	○
	11	㉑ ㉒	0.5 0.5	A	○
	12	㉑ ㉒	0.5 0.1	A	○

添加剤を配合した後25mmφ押出機を用いてシート状に成形し、その後4倍にテンターで1軸延伸して厚さ約60μのフィルムを作製した。この際、延伸時に1軸延伸フィルムが破断を生じることなく安定に製造できるテンター内の最低温度（以後最低延伸可能温度とする）は約90℃であつた。得られた各1軸延伸フィルムの物性は表2の如くで、良好な剛性、耐衝撃性及び低温収縮性を示すフィルムであつた。尚、これらのフィルムは、延伸方向と直交する方向における90℃の熱収縮率はいずれも3%以下であつた。

次に上記で得られた熱収縮性フィルムの耐候性を調べ、表1に示した。その結果、本発明の熱収縮性フィルムは極めて優れた耐候性を有することが明らかになつた。又、上記の各熱収縮性フィルムの耐環境破壊性を調べたところ、本発明に記載した成分(c)に含まれる化合物を併用することにより耐環境破壊性が改良されることが判明した。

以下余白

(表1の続き)

		使用 添 加 剤		(注3)	(注4)
		(注1) 化 合 物 番 号	(注2) 添 加 量 (重量部)	耐 候 性	被覆品の耐 環境破壊性
実 施 例	13	⑭ ⑳ ㉑	0.05 0.2 0.5	A	◎
	14	㉑ ㉒ ㉓	0.5 0.5 0.1	A	◎
	15	㉑ ㉒ ㉓	0.3 0.3 0.3	A	◎
	1	なし	—	E	×
	2	㉒	1.2	E	×
	3	㉒	1.2	E	×
	4	㉒	1.2	D	×
	5	㉒	1.2	E	×
	6	㉒ ㉓	0.6 0.6	E	×

(注1) 化合物番号は前記明細書中の番号である。  
但し、㉑～㉓は下記の化合物。

㉑；サノール LS944（三共株式会社）

㉒；N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン

㉓；N-フェニル-N'-（1,3-ジメチルブチル）-p-フェニレンジアミン

㉔；6-エトキシ-1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン

(注2) プロック共重合体100重量部に対する添加量を示す。

(注3) ウエザメータ100時間照射試験後の各サンプルの引張破断伸びを試験前の各サンプルの引張破断伸びと比較し、その保持率で耐候性の良否を判定した。

使用機器；アトラス社製 サンシヤイン  
ウエザメータ（光のみ照射）

判定基準；

A：保持率90%以上

B：保持率70%以上、90%未満

C : 保持率 30 % 以上、70 % 未満

D : 保持率 10 % 以上、30 % 未満

E : 保持率 10 % 未満

(注4) 各延伸フィルムをガラスビンの大きさに合わせてスリットした後シール加工し、これをガラスビンに装着し、さらに熱風で加熱収縮させた。フィルム被覆品を屋外の自然環境下に放置し、被覆フィルムにミクロクラックやヒビ割れを生じるまでの日数で耐環境破壊性を調べた。

判定基準 ; ◎ : 11 日以上

○ : 4 ~ 10 日

× : 3 日以内

以下余白

	物 性
引 張 弾 性 率 (注5) ( Kg/cm <sup>2</sup> )	15500 ~ 16500
パンクチャー強度 (注6) ( Kg-cm/cm <sup>2</sup> )	1400 ~ 1600
H <sub>a</sub> e (注7) ( % )	2 ~ 4
90 °C の熱収縮率 (注8) ( % )	57 ~ 63

(注5) JIS K-6732 に準拠

(注6) JIS P-8134 に準拠

(注7) JIS K-6714 に準拠

(注8) フィルムを 90 °C のシリコンオイル中に 5 分間浸漬し、次式により算出した。

$$\text{熱収縮率}(\%) = \frac{l - l'}{l} \times 100$$

l : 収縮前の長さ

l' : 収縮後の長さ

## 比較例 7

ブロック共重合体 A と同一のポリマー構造を有し、スチレン含有量が 95 重量% のスチレン・ブタジエンブロック共重合体 B を製造した。次に実施例 13 と同一の添加剤類を配合して 1 軸延伸フィルムを製造した。しかしながら該フィルムは非常に脆く、製膜時及びフィルムの巻取り時に割れやすく良好なフィルムは得られなかった。

## 比較例 8

ブロック共重合体 A と同一のポリマー構造を有し、スチレン含有量が 50 重量% のスチレン・ブタジエンブロック共重合体 C を製造した。次に実施例 13 と同一の添加剤類を配合して 1 軸延伸フィルムを製膜した。しかしながら該フィルムは剛性が劣り、容器への自動装着が不可能であった。

## 実施例 16 ~ 18 及び比較例 9

n-ブチルリチウムを触媒とし、常法に従って表 3 に示したポリマー構造、スチレン含有量等を有するブロック共重合体をそれぞれ製造した。

表 3 に示した添加剤類をそれぞれこれらの共重

合体類に配合した後 25 mmφ 押出機を用いてシート状に成形し、その後 8 倍にテンターで 1 軸延伸して厚さ約 50 μ のフィルムを作製した。この際、テンター内の温度は各ブロック共重合体組成物の最低延伸可能温度に設定した。

次に各ブロック共重合体組成物の熱収縮性フィルムの性能を調べ、結果を表 3 に示した。尚、実施例 16 ~ 18 の熱収縮性フィルムの透明性は良好で、H<sub>a</sub>e はいずれも 5 % 以下であった。

以下余白

表 3

	実 施 例 16	実 施 例 17	実 施 例 18	比 較 例 9
ブロック共重合体の種類	( D )	( E )	( F )	( G )
ポリマー構造	A-B-A-B-A	$  \begin{array}{c}  A-B \quad B-A \\  \diagdown \quad \diagup \\  Si \\  \diagup \quad \diagdown \\  A-B \quad B-A  \end{array}  $	B-A-B-A	
スチレン含有量 (重量%)	80	75	70	70
主たるポリスチレンブロックの分子数	40,000	90,000	72,000	120,000
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>ポリスチレン ブロック群A 1</div> <div>ポリスチレン ブロック群A 2</div> </div>	—	1/2	1/4	1/7
非ブロック率 (%)	20	1 >	5	4
添加剤の種類と添加量 (重量部)	(14) 0.2 (26) 0.3 (b) 0.1	(a) 0.5 (d) 0.01	(14) 0.05 (26) 0.5 (c) 0.005	
最低延伸可能温度 (℃)	90	100	100	125
引張弾性率 (Kg/cm <sup>2</sup> )	12300	11000	9500	9800
パンクチャー強度 (Kg-cm/cm)	1800	2300	2800	2300
90℃の熱収縮率 (%)	53	38	44	3
耐 候 性	A	A	A	A
被覆品の耐環境破断性	◎	◎	◎	収縮不良で、容器への密着性不良

実施例 19 ~ 21

実施例 13, 16, 18 と同一のブロック共重合体組成物からインフレーション法によつて2軸延伸フィルムを得た。延伸温度はそれぞれ1軸延伸の場合とはほぼ同一の温度で延伸した。得られたフィルムの特性を表4に示した。

以下余白

表 4

	実 施 例 19	実 施 例 20	実 施 例 21
使用したブロック共重合体組成物	実施例13と同じ	実施例16と同じ	実施例18と同じ
延伸倍率 (倍)	タテ	約 4	約 3
	ヨコ	約 4	約 3
厚  さ (μ)	約 50	約 40	約 40
引張弾性率 (Kg/cm <sup>2</sup> )	タテ	16000	12500
	ヨコ	15900	12000
パンクチャー強度 (Kg-cm/cm)	1500	1800	3000
90℃の熱 収縮率 (%)	タテ	60	54
	ヨコ	55	50
耐 候 性	A	A	A
被覆品の耐 環境破断性	◎	◎	◎